

優先権主張	
ドイツ 国 1971 年 11 月 22 日 第 P2157736.6 号	
ドイツ 国 1971 年 11 月 22 日 第 P2157737.7 号	
国 197 年 月 日 第 号	



## 特 許 願

昭和 47 年 11 月 20 日

特許庁長官 三 宅 幸 夫、 殿

### 1. 発 明 の 名 称

連続反応用気泡塔カスケード反応器

### 2. 発 明 者

住 所 ドイツ国クラウスタール・ツエレルフェルト・ハウスヘル  
ツベルゲルシュートラーセ 10

氏 名 エツクハルト・プラス (ほか 4 名)

### 3. 特 許 出 願 人

住 所 ドイツ国ベルリン 65・ミューレルストラーセ 170/172  
およびベルクカーメン・ヴァルトストラーセ 14

名 称 シエーリング・アクチエンゲゼルシャフト

代表者 ベーテル・ホルネル  
同 マルチン・ヴァリス

国 籍 ドイツ国

### 4. 代 理 人 〒 100

住 所 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号  
新東京ビルヂング 電話 (216) 5031~5 番  
氏 名 (0017) 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ

①9 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 48-63974

④3 公開日 昭 48.(1973) 9. 5

②1 特願昭 47-116504

②2 出願日 昭 47.(1972) 11. 20

審査請求 未請求 (全 6 頁)

庁内整理番号

⑤2 日本分類

7148 41

B7C21

## 明 細 書

### 1. 発 明 の 名 称

連続反応用気泡塔カスケード反応器

### 2. 特 許 請 求 の 範 囲

内部へ孔板を組込んだ、媒体を通して導く反応管よりなる、液体とガスまたはガスの存在下に液体と液体またはガスの存在下に液体と固体または液体とガスおよび微細固体を連続的に反応させるための気泡塔カスケード反応器において、

1. 孔板の全自由孔面積の反応器自由断面積に対する比が最大 15% とくに最大 5% であり
2. 孔板が反応器壁に対し十分シールされ、
3. 孔板が正確に水平に組込まれ、
4. 孔板の個々の孔が等大であり、かつ孔板全体に均一に分布し、
5. 孔の入口が鋭角的に、斜めにまたはノズル状に形成され、
6. 2 つの孔板の間隔が均一であり、かつ反応器直径の 3 倍より大きい

ことを特徴とする連続反応用気泡塔カスケード反応器。

### 3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明の目的は液体とガスまたはガス存在下に液体と液体またはガス存在下に液体と固体または液体とガスおよび固体を連続的に反応させる装置を得ることであり、その際適当な液体およびガス通過量によつて理想的の攪拌槽カスケードに近いまたは相当する滞留時間の挙動が得られる。

ドイツ特許明細書第 1,028,096 号により、孔径が 1mm より小さくなければならない孔を有する目皿板を流動反応器に組込むことによつて目皿板の下にガスクッションをつくることはすでに公知である。しかしこの明細書にはガスクッションを再現可能に形成するために十分な手段は記載されていないことを確認できた。

本発明の目的は液体とガスまたはガス存在下に液体と液体またはガス存在下に液体と固体または液体とガスおよび微細固体を反応流動管通

過中に連続的に反応させる装置によつて解決され、その際液体およびガスは上向き並流で管を通過し、適当な液体-およびガス通過量によつて理想的攪拌槽カスケードに近いまたは相当する滞留時間の挙動が得られる。本装置の特徴は反応流動管が

1. 孔板の全自由孔面積の反応器自由断面積に対する比が最大15%とくに最大5%であり、
  2. 孔板が反応器壁に対し十分気密にシールされ、
  3. 孔板が正確に水平に組込まれ、
  4. 孔板の個々の孔が等大であり、かつ孔板全体にわたつて均一に分布し、
  5. 孔の入口が鋭角的、斜めまたはノズル状に形成され、
  6. 2つの孔板の間隔が均一であり、かつ反応器直径の3倍より大きい
- ように形成されていることである。

本発明の装置の特殊な実施方式は微細な固体

達成される。ガス流量がクツション形成に必要な最低値以下に低下する場合、物質移行の強さは減ずるけれど、ガス流量がこの値の50%までの減少である場合、セクション間の再混合はなお十分阻止される。物質移行強度の小さいことは反応速度によつて決定される反応の場合影響がない。

反応器の各セクションは泡立ち層を有し、そのガス滞留は反応器セクションの高さの増大とともに大きくなる。液体の再混合を完全に阻止する場合、泡立ち層の上にいわゆるガスクツションがあり、この層は次の孔板までの空間を充てんする。したがつて反応器の各セクションは1つの気泡塔反応器となるので、全体の反応器は気泡塔カスケード反応器と称することができる。

ガスクツションまたは適当に選択されたガス流量によつて液体または懸濁液の孔板の孔を通る再混合が最低に減少されるか、または完全に阻止される場合、本発明による気泡塔カスケ-

ードが液体物質流れの最大15%であることを特徴とする。

本発明による装置のもう1つの特徴はガス存在下の液体と液体の反応が微細な触媒的に作用する固体の存在下に行われることである。

本発明の装置のもう1つの実施方式は微細な触媒的に作用する固体が液体物質流れの最大20%であることを特徴とする。

本発明により反応器および孔板の幾何学的寸法ならびにガスおよび液体または懸濁液の流れの量を設定する場合、孔板によつて形成される反応器の個々のセクションの間の相の軸方向の再混合は各孔板の下側に以下に“特殊な流れ状態”と称する安定なガスクツションが形成されることによつて防がれるか、または完全に阻止される。

ガスの大きい流量および孔板でたえずガスの新たな分散が行われることによつて個々の反応器セクション内で液体-およびガス内容物は攪乱的に混合され、それによつて高い物質移行が

は理想的攪拌槽カスケードと同様の滞留時間の挙動が示される。というのはガスは同時に反応器の個々のセクション内の液体の十分な混合に作用するからである。

公知のように理想的攪拌槽カスケードの特徴は各攪拌容器内で液体の理想的混合が行われ、個々の攪拌槽間の再混合が不可能なことである。孔板の孔を通る液体または懸濁液の僅かな再混合は同様測定しうる影響を滞留時間挙動におよぼさない。

気泡塔カスケード反応器は滞留時間の点で攪拌槽カスケードのように挙動するので、平均滞留時間したがつて反応器容積と必要な生成物流量の関係を決定するため公知の計算式を引用することができる(J. Kardos, <sup>カルドス</sup> <sup>ヒエミツシエ</sup> Chemische <sup>デヒニーク</sup> Technik 21巻, 1969年, 4号, 216~220ページ, 5号, 275~280ページ参照)。本発明の方法により同じ滞留時間分布を著しく低い装置費用で達成することができる。さらに液体または懸濁液の任意に長い滞留時

間を得ることが可能である。

本発明の装置はまずクツション形成および再混合の観察に適する気泡塔カスケード反応器の透明モデルにより実施された。第1図はクツション形成状態の反応器を示す。

ガスは(a)から反応器の第1孔板の下へ流れる。第1孔板の上の(b)から液体または懸濁液が反応器へ入る。個々の孔板(c)は中心管(d)に摺動可能に固定される。第2図は適当な孔分布の孔板を示す。反応器(e)の内壁に対して孔板は適当な材料たとえば<sup>ビトン</sup>Viton (フッ素ゴム、デュポンの商標)のリングまたは鋼のピストンリング(g)によつてシールされる。

最上段の孔板からガスおよび液体または懸濁液は反応器から取出され、分離容器(h)に導かれる。ガスは循環コンプレッサ(k)により反応器に再供給される。反応に必要な量のガスは(l)から連続的にガス回路に供給される。液体または懸濁液は分離容器の(m)から取出

さは減少する。

$$Re_{Ld} = \frac{w_{Ld} \cdot d \cdot \sigma_L}{\eta_L} ; Re_{Gd} = \frac{w_{Gd} \cdot d \cdot \sigma_G}{\eta_G}$$

と定義することにより、ガスクツション形成の条件は

$$Re_{Ld} / Re_{Gd} = 0.1$$

である。

ガスの密度が非常に低い場合は上記関係から著しくはずれず。

気泡塔カスケード反応器のガス圧力損失は研究したすべての物質組合せおよび形状の場合、すべての可能な流れ状態に関し次の経験式により±5%の誤差をもつて与えられる：

$$Fr_{GD} = \frac{w_{GD}^2 \cdot \sigma_G}{D \cdot g \cdot (\sigma_L - \sigma_G)}$$

の定義により、 $3 \cdot 10^{-7} < Fr_{GD} < 10^{-3}$  の範囲で

$$\Delta P_{ges} = \epsilon \cdot \sigma_L \cdot h \cdot g \cdot n$$

圧力損失係数 $\epsilon$ は次の無次元式によつて求められる：

される。

泡立ち層(n)したがつてガスクツション(o)の高さはガスまたは液体流量(p, q)の変化によつて調節される。

反応器直径、孔板間隔、孔数、孔径、孔分布、板厚および板シールならびに液体およびガス流量、ガスおよび液体の密度、粘度、表面張力のような物理値のガスクツション形成または液体再混合への影響が詳細に研究された。

孔板および反応器のすべての形状において各液体流量に対しガス流量が特殊な関係にあることが明らかになり、その際本発明の目的は孔板を通る再混合が少しも行われず、かつ孔板の下にガスクツションが形成されることによつて解決される。この流れの状態は特殊な"流れ状態"と称される。

孔径および孔数が一定の場合、特殊な流れ状態を達成するために必要なガス流量は液体流量の増大とともに減少するけれど、同時に個々のセクションの液体容積は増加し、ガスクツション厚

$$\epsilon = 0.31 \cdot \left( \frac{D \cdot \varphi}{Fr_{GD} \cdot h} \right)^{0.2} - 0.01 \cdot \left( \frac{D \cdot \varphi}{Fr_{GD} \cdot h} \right)^{0.5}$$

上記式に使用した記号は次記の意義を表わす

d	孔径
D	反応器直径
g	重力加速度
h	孔板間隔
n	反応器セクションの数
$\Delta P$	圧力損失
w	速度
$\epsilon$	圧力損失係数
$\eta$	動粘度
$\sigma$	密度
$\varphi$	相対自由孔面積
Fr	フルード数
Re	レイノルズ数

サフィックス：

d	孔径に関し
D	反応器直径に関し

G ガス相

L 液体

本発明による気泡塔カスケード反応器およびその内部のガスクッション形成は最初モデル物質により研究され(第1表)、次に化学反応に利用された(第2表)。

本発明の装置は金属有機化合物の製造、とくにチーグラ法によるアルミニウム有機化合物の製造に有利である。この場合微細なアルミニウムがアルミニウムトリアルキルの存在下に水素および場合によりオレフィンと反応させられる。他の反応はジアルキルアルミニウムヒドリドとオレフィンからのアルミニウムトリアルキルの製造である。

本発明の装置によるこの種の反応すなわち液体とガスの反応の例としてジエチルアルミニウムヒドリドとエチレンからのトリエチルアルミニウムの製造が挙げられる。液体、固体およびガスの間の反応の例としてはアルミニウムとトリエチルアルミニウムおよび水素との反応によ

るジエチルアルミニウムヒドリドの製造が挙げられる。

第 1 表

気泡柱カスケード反応器によるモデル実験

液体	液体流量 kg/h	ガス	ガス流量 kg/h	圧力/温度 ata/°C	孔径/塔径 mm	自由断面積 cm <sup>2</sup>	平均滞留時間 h	塔高/板数 m/-	液体容積 cm <sup>3</sup>	ガスクッション高さ mm
1) ジブチル エーテル	21.8	チン素	38.5	1/20	4/140	2.49	0.9	3/4	50	100
2) オクテン	13.8	チン素	17.2	1/20	2/140	1.6	1.5	3/4	57	55
3) 水	46.4	空 気	35.5	1/20	4/140	2.5	0.55	3/4	50	80
4) 水	45.8	"	14.8	1/20	2/140	1.6	0.65	3/4	59	40
5) 水	29.2	"	12.0	1/20	4/140	1.25	1.1	3/4	66	35
6) 水 a)	46.9	"	4.0	1/20	4/140	2.5	0.93	3/4	87	0.0
" b)	"	"	11.9	"	"	"	0.7	"	65	15
" c)	"	"	19.0	"	"	"	0.62	"	58	40
" d)	"	"	33.4	"	"	"	0.51	"	48	70

第 2 表

気泡柱カスケード反応器による化学反応の例

液体、 場合に より固 体	液体流 量 kg/h	ガス	ガス流 量 kg/h	圧力/温 度 ata/°C	孔径/塔 径 mm	自由 断面 積 cm <sup>2</sup>	平均滞 留時間 h	塔高/板 数 m/-	液体 容積 cm <sup>3</sup>	ガスク シ ャ ン 高 さ mm
1) DEAH	450	エチレン	60	11/100	3/70.3	3.4	0.25	5.5/12	80	20
2) TEA および A <sub>0</sub>	450	水 素	120	150/100	4.5/100	2.4	1.3	6.55/12	75	20
3) DEAH	515	エチレン	350	10/100	32/160	3.4	0.3	10/9	80	20
4) TEA および A <sub>0</sub>	505	水 素	1120	150/100	5/300	4	1.27	12/14	81	20

備考: DEAH = ジエチルアルミニウムヒドリド

TEA = トリエチルアルミニウム

A<sub>0</sub> = アルミニウム粉末

ガス存在下および触媒的に作用する微細固体存在下に液体と液体を反応させる本発明の装置は粘土触媒による不飽和脂肪酸の重合にとくに有利に適する。この場合炭素原子11~22個、とくに18個を有する1位および多位不飽和の天然脂肪酸たとえば油酸、リノール酸、リノレン酸、またはこれらの酸を含む混合物が使用される。

触媒としては結晶性粘土鉱物、とくにモンモリロン分の高いものが使用される。粘土触媒により脂肪酸を重合する不連続法はドイツ特許公報第1,134,666号および第1,134,667号に示される。

粘土鉱物はたとえばドイツ特許公報第1,280,852号明細書に記載されているようにアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩の添加によつて変性することができる。脂肪酸を重合する粘土触媒のリチウム塩による変性はドイツ特許公報第1,443,938号および第1,443,968号に記載されている。

本発明による脂肪酸の連続重合には200~280℃の温度が適当である。高めた温度における脂肪酸の脱カルボキシル反応を避けるため反応を脂肪酸重量に対し1~5%の水の存在下に行うのが有利である。反応はとくに圧力下に行われる。反応を常圧下に行うことも可能であり、その場合不活性ガスとくに窒素に適量の水蒸気が添加される。

脂肪酸の重合に適用される本発明の装置の利点は第1には連続法により得られる普通の節約である。特殊な利点はガス通過によつておよぼされる生成物の精製であり、これは製造される樹脂の本質的な匂いに現れる。



#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明による装置の縦断面図、第2図はその孔板の平面図である。

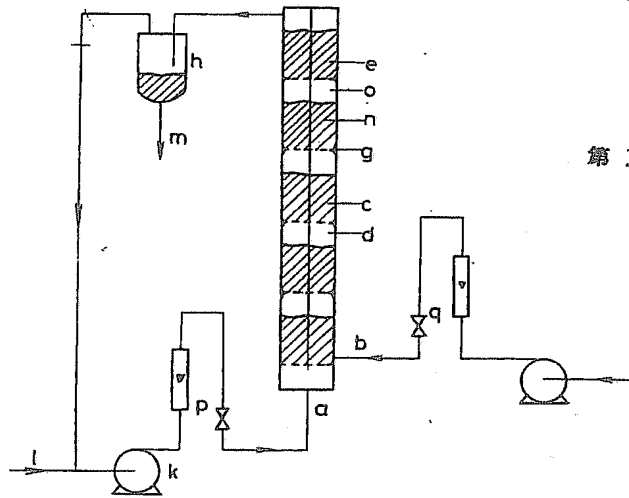
c...孔板、e...反応管、n...泡立ち層、o...ガスクッション

第3表  
気泡塔カスケード反応器による化学反応の例

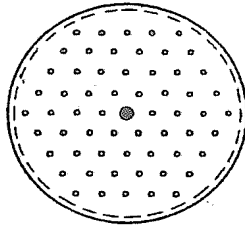
液体	固体	液体および固体流量 kg/h	ガス流量 kg/h	圧力/温度 atp/℃	孔径/塔径 mm	自由面積 %	平均停留時間 h	塔高/板数 m/-	重合した脂肪酸の収率 %
FTS BCX	38	チツ素	13	5/250	4/150	4	1.5	7.6/11	4.8
	38								
FTS BCX	38	水蒸気	10	6/250	4/150	4	1.5	7.6/11	6.7
	38								
FTS BCX	38	水蒸気	10	1/250	4/150	4	1.5	7.6/11	6.4
	38								

備考：BCX = 粘土触媒  
FTS = トーロール脂肪酸

代理人 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ



第 1 図



第 2 図